

PL-9401

2/6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87552

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09D 5/03	PNG		C09D 5/03	PNG
5/46			5/46	
163/00	PJK		163/00	PJK

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全14頁)

(21) 出願番号	特願平7-249374	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月27日	(72) 発明者	竹沢 正一郎 大阪府大阪市旭区太子橋3-2-5-304
		(72) 発明者	白井 伸佳 大阪府富田林市大字甲田585-1-3-1413
		(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 粉体塗料用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 塗料それ自体の、とりわけ、耐ブロッキング性などにも優れるし、とりわけ、塗膜の機械的諸物性などにも優れることは、勿論のこと、とりわけ、塗膜の、外観、硬化性ならびに耐候性などにも優れるという硬化塗膜を与え得る、極めて実用性の高い、粉体塗料用の樹脂組成物を提供するにある。

【解決手段】 エポキシ基・水酸基併有ビニル系共重合体を用いるということによって、塗料の耐ブロッキング性などをはじめ、平滑性などに代表される塗膜の外観ならびに機械的諸物性などを向上化せしめると共に、該エポキシ基・水酸基併有ビニル系共重合体と、脂肪族二塩基酸と、分子中に特定の有機基を有する化合物との、三者の必須皮膜形成成分を用いるということによって、叙上の諸性能は、勿論のこと、とりわけ、塗膜の、外観、硬化性ならびに耐候性などが大幅に改善化せしめるといふ処となる。

【特許請求の範囲】

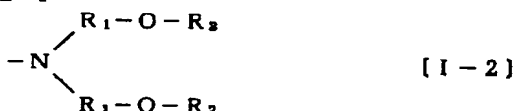
【請求項1】 分子中にエポキシ基を有する重合性単量体と、分子中に水酸基を有する重合性単量体とを必須の原料成分として共重合せしめることによって得られる、一分子中にエポキシ基および水酸基を併せ有するビニル系共重合体(A)と、脂肪族二塩基酸(B)と、一分子中に少なくとも1個の、それぞれ、次の一般式〔I-1〕または〔I-2〕で示される有機基を有する化合物(C)とを必須の成分として含有することを特徴とする、粉体塗料用樹脂組成物。

【化1】



(ただし、式中のR₁は-CH₃、-または-CH₂CH₂-なる基を表わすものとし、また、R₂は水素原子または炭素数が1~12なるアルキル基を表わすものとする。)

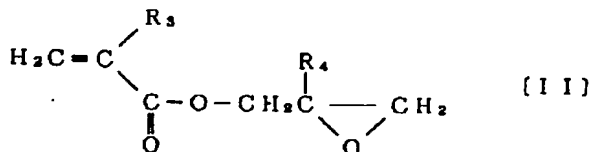
【化2】



(ただし、式中のR₁は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、-CH₃、-または-CH₂CH₂-を表わすものとし、また、R₂は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、水素原子または炭素数が1~12なるアルキル基を表わすものとする。)

【請求項2】 前記した、一分子中にエポキシ基および水酸基を併せ有するビニル系共重合体(A)が、次の一般式〔I I〕で示される重合性単量体を必須の原料成分として用いて共重合せしめることによって得られるものである、請求項1に記載の組成物。

【化3】

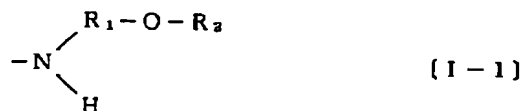


(ただし、式中のR₃およびR₄は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、水素原子またはメチル基を表わすものとする。)

【請求項3】 前記した、一分子中にエポキシ基および水酸基を併せ有するエポキシ基および水酸基含有ビニル系共重合体(A)が、約1,000~約15,000なる範囲内の数平均分子量を有するものであり、しかも、約80~約150℃なる範囲内の、環球法による軟化点を有するものである、請求項1または2に記載の組成物。

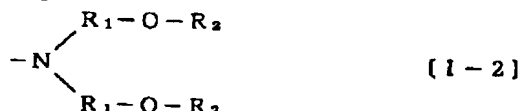
【請求項4】 前記した、一分子中に少なくとも1個の、それぞれ、次の一般式〔I-1〕または〔I-2〕で示される有機基を有する化合物(C)がアミノプラスチック類である、請求項1~3のいずれかに記載の組成物。

【化4】



10 (ただし、式中のR₁は-CH₃、-または-CH₂CH₂-なる基を表わすものとし、また、R₂は水素原子または炭素数が1~12なるアルキル基を表わすものとする。)

【化5】



20 (ただし、式中のR₁は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、-CH₃、-または-CH₂CH₂-を表わすものとし、また、R₂は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、水素原子または炭素数が1~12なるアルキル基を表わすものとする。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規にして、しかも有用なる粉体塗料用樹脂組成物に関する。さらに詳細には、本発明は、とりわけ、塗膜の機械的諸物性に優れることは、もとよりのこと、とりわけ、塗膜の外観、硬化性ならびに耐候性などに優れた硬化塗膜を与えるという、極めて実用性の高い、粉体塗料用の樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】有機溶剤を含有しない塗料の一形態として、粉体塗料が挙げられるが、近年、大気汚染などの、いわゆる環境問題の観点より、その無公害性が注目され、使用量も年々増加して来ている。

【0003】粉体塗料に使用されるバインダー樹脂の種類も、その用途に応じて、種々の高分子化合物が使用されている。それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、分子中にグリシジル基を有するアクリル共重合体に、脂肪族二塩基酸を配合せしめることによって得られるという形の組成物などであるが、

【0004】斯かるタイプの組成物は、その他の粉体塗料用樹脂組成物、たとえば、ブロックポリイソシアネート硬化型のポリエステル樹脂を、バインダー組成物として用いるという形の粉体塗料用樹脂組成物と比較した場合において、そこに得られる塗膜の、とりわけ、透明性、硬度ならびに耐候性などこそ優れるとはいえるものの、

50 の、とりわけ、機械的諸物性や可撓性などが、就中、機

械的諸物性が劣るという欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように、上述したような従来型技術に従うという限りにおいては、とりわけ、塗膜の機械的諸物性などは、もとよりのこと、とりわけ、塗膜の外観、硬化性ならびに耐候性などに優れた硬化塗膜を与えるという、極めて実用性の高い、樹脂組成物、就中、粉体塗料用の樹脂組成物を得るということは、頗る、困難であった。

【0006】しかるに、本発明者らは、上述したような従来型技術における、種々の欠点ないしは問題点を、悉く、解決し解消するべく、そして、とりわけ、塗膜の外観、硬化性ならびに耐候性などに優れた硬化塗膜を与えるという、極めて実用性の高い、樹脂組成物、就中、粉体塗料用の樹脂組成物を提供するべく、鋭意、研究を開始した。

【0007】したがって、本発明が解決しようとする課題は、一にかかって、塗料の耐ブロッキング性などにも、とりわけ、塗膜の機械的諸物性などにも優れることは、もとよりのこと、とりわけ、塗膜の外観、硬化性ならびに耐候性などにも優れるという硬化塗膜を与える、極めて実用性の高い、粉体塗料用の樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

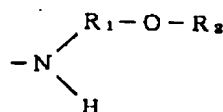
【課題を解決するための手段】

【0009】そこで、本発明者らは、上述したような従来型技術における種々の欠点ないしは問題点を、悉く、解決し解消するべく、加えて、とりわけ、塗膜の外観、硬化性ならびに耐候性などに優れた硬化塗膜を与えるという、極めて実用性の高い、樹脂組成物、就中、粉体塗料用の樹脂組成物を提供するべく、鋭意、検討を重ねた結果、エポキシ基・水酸基併有という特定の共重合体に、脂肪族二塩基酸と、特定の有機基を有する化合物とを配合せしめることによって得られる組成物が、塗膜の機械的諸物性などは勿論のこと、とりわけ、塗膜の外観、硬化性ならびに耐候性などにも優れるという、極めて実用性の高い、樹脂組成物を見出すに及んで、ここに、本発明を完成させるに至った。

【0010】すなわち、本発明は、基本的には、分子中にエポキシ基を有する重合性単量体と、分子中に水酸基を有する重合性単量体とを必須の原料成分として共重合せしめることによって得られる、一分子中にエポキシ基および水酸基を併せ有するビニル系共重合体(A)と、脂肪族二塩基酸(B)と、一分子中に少なくとも1個の、それぞれ、次の一般式【I-1】または【I-2】

【0011】

【化6】

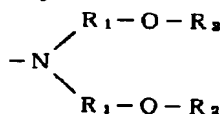


【I-1】

【0012】(ただし、式中のR₁は-CH₂-または-CH₂CH₂-なる基を表わすものとし、また、R₂は水素原子または炭素数が1~12なるアルキル基を表わすものとする。)

【0013】

【化7】



【I-2】

【0014】(ただし、式中のR₁は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、-CH₂-または-CH₂CH₂-を表わすものとし、また、R₂は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、水素原子または炭素数が1~12なるアルキル基を表わすものとする。)

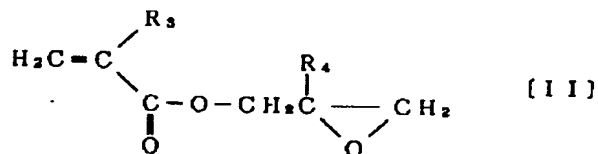
【0015】で示される有機基を有するという、特定の形の化合物(C)とを必須の皮膜形成成分として含有することから成る、粉体塗料用樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0016】そして、具体的には、上記した、一分子中にエポキシ基および水酸基を併せ有するビニル系共重合体(A)が、それぞれ、

【0017】次の一般式【I1】

【0018】

【化8】



【I1】

【0019】(ただし、式中のR₃およびR₄は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、水素原子またはメチル基を表わすものとする。)

【0020】で示されるような、特定の重合性単量体を必須の原料成分として用いて、これを共重合せしめることによって得られるものであるという、特定の粉体塗料用樹脂組成物を提供しようとするものであるし、

【0021】約1,000~約15,000なる範囲内の数平均分子量を有するものであって、しかも、約80~約150℃なる範囲内の、環球法による軟化点を有するものであるという、特定の粉体塗料用樹脂組成物を提供しようとするものであるし、

【0022】上記した一般式【I1】で示されるような、特定の重合性単量体を必須の原料成分として用いて、これを共重合せしめることによって得られる、とり

わけ、約1,000～約15,000なる範囲内の数平均分子量を有するものであって、しかも、約80～約150℃なる範囲内の、環球法による軟化点を有するものであるという、特定の粉体塗料用樹脂組成物を提供しようとするものであるし、

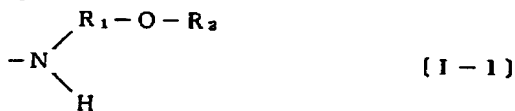
【0023】さらには、前記した、一分子中に少なくとも1個の、それぞれ、前掲した一般式〔I-1〕または〔I-2〕で示されるような、特定の有機基を有する化合物(C)が、特に、アミノプラスト類であるという、特定の粉体塗料用樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0024】

【発明の実施態様】 上述したように、本発明は、一つには、分子中にエポキシ基を有する重合性単量体と、分子中に水酸基を有する重合性単量体とを必須の原料成分として共重合せしめることによって得られる、一分子中にエポキシ基および水酸基を併せ有するビニル系共重合体(A)と、脂肪族二塩基酸(B)と、一分子中に少なくとも1個の、それぞれ、次の一般式〔I-1〕または〔I-2〕

【0025】

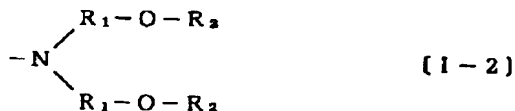
【化9】



【0026】(ただし、式中のR₁は-CH₃、-または-CH₂CH₂-なる基を表わすものとし、また、R₂は水素原子または炭素数が1～12なるアルキル基を表わすものとする。)

【0027】

【化10】



【0028】(ただし、式中のR₁は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、-CH₃、-または-CH₂CH₂-を表わすものとし、また、R₂は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、水素原子または炭素数が1～12なるアルキル基を表わすものとする。)

【0029】で示される有機基を有するという、特定の形の化合物(C)とを必須の皮膜形成成分として含有することから成る、粉体塗料用樹脂組成物を請求しようとするものであるし、

【0030】二つには、こうした、一分子中にエポキシ基および水酸基を併せ有するビニル系共重合体(A)が、特に、前掲した一般式〔I-1〕で示されるような、特定の重合性単量体を、一の必須の原料成分として用

い、該重合性単量体と、該単量体と共重合し得る其の他の重合性単量体とを共重合せしめることによって得られるものであるという、特定の粉体塗料用樹脂組成物を請求しようとするものであるし、

【0031】三つには、こうした、一分子中にエポキシ基および水酸基を併せ有するビニル系共重合体(A)が、特に、前掲した一般式〔I-1〕で示されるような、特定の重合性単量体を、一の必須の原料成分として用い、該重合性単量体と、該単量体と共重合し得る其の他の重合性単量体とを共重合せしめることによって得られるものであって、しかも、とりわけ、約1,000～約15,000なる範囲内の数平均分子量を有し、かつ、約80～約150℃なる範囲内の、環球法による軟化点を有するものであるという、特定の粉体塗料用樹脂組成物を請求しようとするものであるし、

【0032】四つには、こうした、一分子中に少なくとも1個の、前掲した一般式〔I-1〕または〔I-2〕で示されるような、特定の有機基を有する化合物(C)が、特に、アミノプラスト類であるという、特定の粉体塗料用樹脂組成物を請求しようとするものである。

【0033】以下に、本発明に係る粉体塗料用樹脂組成物を、とりわけ、当該粉体塗料用樹脂組成物の構成を、より一層、詳細に記述することにする。

【0034】すなわち、まず、本発明に係る粉体塗料用樹脂組成物の一必須構成成分たる、前記した、エポキシ基および水酸基併有のビニル系共重合体(A)とは、たとえば、その分子の末端ないしは側鎖に、それぞれ、エポキシ基と水酸基とを併せ有するという、特定のビニル系共重合体を指称するものである。

【0035】このように、分子の末端ないしは側鎖に、それぞれ、エポキシ基と水酸基とを併せ有する、特定のビニル系共重合体(A)を調製するに当たって、予め合成しておいた、此のエポキシ基不含の共重合体中に、とりわけ、エポキシ基を導入化せしめる方法として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、それぞれ、

【0036】① 目的とするエポキシ基を有するビニル系単量体を、該単量体と、該単量体と共重合可能な其の他のビニル系単量体類とを共重合せしめるというような方法であるとか、あるいは② 予め合成しておいた、此のエポキシ基不含のビニル系共重合体を変性せしめることによって、目的とするエポキシ基を導入化せしめるというような方法などである。

【0037】それらのうちでも、上記②なる方法として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、予め、分子中にイソシアネート基を有するビニル系共重合体を合成しておき、次いで、さらに、かくして得られるビニル系共重合体に、グリシドールを反応せしめるというような方法や、

【0038】分子中にグリセリルカーボネート基を有するビニル系単量体を共重合せしめることによって得られ

るビニル系共重合体を、脱炭酸反応を経て、エポキシ基を有する共重合体に変換せしめるというような方法などであるが、とりわけ、上記した①なる方法によるのが簡便であるので、特に、推奨される。

【0039】また、上記した①なる方法に従うような場合には、分子中にエポキシ基を有する重合性単量体（以下、エポキシ基含有重合性単量体ともいう。）のうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、グリシジル（メタ）アクリレートもしくはβ-メチルグリシジル（メタ）アクリレートの如き、（メタ）アクリル酸の各種のグリシジルエステル類や、

【0040】アリルグリシジルエーテルもしくはアリルメチルグリシジルエーテルの如き、各種のアリルグリシジルエーテル類や、3, 4-エポキシシクロヘキシルアクリレートもしくは3, 4-エポキシシクロヘキシルメタクリレートの如き、各種の脂環式エポキシ基含有ビニル系単量体類などである。

【0041】一方、予め合成しておいた共重合体中に、水酸基を導入化せしめるという方法として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、①分子中に、目的とする水酸基を有するビニル系単量体を、該単量体と共重合可能なる其の他のビニル系単量体類と共重合せしめるというような方法であるとか、

【0042】あるいは② 予め合成しておいた、此の水酸基不含のビニル系共重合体を変性することによって、該ビニル系共重合体中に、目的とする水酸基を導入化せしめるというような方法などのような種々の方法であるが、本発明においては、上述したような、それぞれ、①または②のような種々の方法により調製することが出来る。

【0043】それらのうちでも、上記②なる方法に従うような場合には、たとえば、上述のようにして得られた、エポキシ基含有ビニル共重合体に、一塩基酸を付加反応せしめるというような方法などがあるが、就中、上記①なる方法によるのが簡便であるので、特に、推奨される。

【0044】また、上記①なる方法に従うというような場合において使用される、当該水酸基含有重合性単量体のうちでも特に代表的なもののみを例示するということにとどめれば、

【0045】2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートもしくは4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、

【0046】またはポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートもしくはポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートの如き、各種の水酸基含有（メタ）アクリレート類や、

【0047】これら上掲したような各種の（メタ）アクリレートと、ε-カプロラクトンとの付加反応主成分などである。

【0048】そして、これらのエポキシ基含有ビニル系単量体や水酸基含有ビニル系単量体と共重合可能なる其の他の重合性単量体のうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートもしくはシクロヘキシルアクリレートの如き、各種のアクリル酸エステル類；

【0049】メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートもしくはベンジルメタクリレートの如き、各種のメタクリル酸エステル類；

【0050】（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸もしくはフマル酸の如き、各種のカルボキシル基含有単量体、あるいはイタコン酸、マレイン酸もしくはフマル酸の如き、各種の多価カルボキシル基含有単量体と、炭素数が1~18なるモノアルキルアルコール類とのモノ-ないしはジエステル類；

【0051】N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドもしくはN-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドの如き、各種のアミノ基含有アミド系不飽和単量体；

【0052】ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートもしくはジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートの如き、各種のジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類；

【0053】tert-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、tert-ブチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、アジリジニルエチル（メタ）アクリレート、ピロリジニルエチル（メタ）アクリレートもしくはピペリジニルエチル（メタ）アクリレートの如き、各種のアミノ基含有単量体；

【0054】エチレン、プロピレンもしくはブテン-1の如き、各種のα-オレフィン類；塩化ビニルもしくは塩化ビニリデンの如き、フルオロオレフィンを除く、各種のハロゲン化オレフィン類；スチレン、α-メチルスチレンもしくはビニルトルエンの如き、各種の芳香族ビニル化合物；

【0055】γ-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランもしくはγ-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランの如き、各種の加水分解性シリル基含有単量体；

【0056】ふっ化ビニル、ふっ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、プロモトリフルオロエチレン、ペン

タフルオロプロピレンもしくは、ヘキサフルオロプロピレンの如き、各種のふっ素含有 α -オレフィン類；

【0057】またはトリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル、ペンタフルオロエチルトリフルオロビニルエーテルもしくはヘプタフルオロプロピルトリフルオロビニルエーテルの如き、各種のパーフルオロアルキル・パーフルオロビニルエーテルあるいは（パー）フルオロアルキルビニルエーテル（ただし、此の部分におけるアルキル基としては、炭素数が1～18なる範囲内のものが適切である。）の如き、各種の含フッ素ビニル単量体類；

【0058】酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、 C_{10} の分岐状（分枝状）脂肪族カルボン酸ビニル、 C_{10} の分岐状（分枝状）脂肪族カルボン酸ビニル、 C_{11} の分岐状（分枝状）脂肪族カルボン酸ビニルもしくはステアリン酸ビニルの如き脂肪族カルボン酸ビニル；

【0059】シクロヘキサンカルボン酸ビニル、メチルシクロヘキサンカルボン酸ビニル、安息香酸ビニルもしくはp-tert-ブチル安息香酸ビニルの如き、環状構造を有する、各種のカルボン酸のビニルエステル類などである。

【0060】以上までに例示して来たような、エポキシ基含有ビニル系単量体と、これらと共重合可能なる其の他の重合性単量体、就中、ビニル系単量体とを用いて、当該エポキシ基および水酸基併有ビニル系共重合体

(A)を調製するに当たって、此のエポキシ基含有ビニル系単量体の使用量としては、使用する全重合性単量体、就中、全ビニル系単量体類の総量の約5～約80重量%なる範囲内が、好ましくは、10～50重量%なる範囲内が適切である。

【0061】此のエポキシ基含有ビニル系単量体の使用量が、約5%よりも少ないというような場合には、どうしても、得られる塗膜の、とりわけ、機械的諸物性などが低下し易くなるし、一方、約80重量%を超えて余りに多くなるというような場合には、どうしても、本発明の効果を、とりわけ、塗料の耐ブロッキング性などを始め、さらには、塗膜の機械的諸物性、外観、硬化性ならびに耐候性などを発揮することが出来なくなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0062】また、当該エポキシ基および水酸基併有ビニル系共重合体(A)を調製するに当たって、此の水酸基含有ビニル系単量体の使用量としては、使用する全重合性単量体、就中、全ビニル系単量体類の総量の約2～約50重量%なる範囲内が、好ましくは、5～30重量%なる範囲内が適切である。

【0063】此のエポキシ基含有ビニル系単量体の使用量が、それぞれ、約2%よりも少ないというような場合にも、一方、約50重量%を超えて余りに多くなるとい

うような場合にも、どうしても、本発明の効果を、とりわけ、塗料の耐ブロッキング性などを始め、さらには、塗膜の機械的諸物性、外観、硬化性ならびに耐候性などを発揮することが出来なくなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0064】別に、当該共重合体(A)の数平均分子量としては、約1,000～約15,000なる範囲内が、好ましくは、1,500～7,000なる範囲内が適切である。此の数平均分子量が約1,000よりも小さいというような場合には、どうしても、とりわけ、塗膜の機械的諸物性などが劣り易くなるし、一方、約15,000を超えて余りにも大きくなるというような場合には、どうしても、とりわけ、塗膜の外観など、就中、塗膜の平滑性などが低下し易くなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0065】さらに、当該共重合体(A)の、環球法による軟化点としては、約80～約150℃なる範囲内が適切である。此の軟化点が約80℃よりも低いというような場合には、どうしても、とりわけ、粉体塗料としての耐ブロッキング性が劣り易くなるし、一方、約150℃を超えて余りにも高くなるという場合には、どうしても、とりわけ、塗膜の外観などが、就中、塗膜の平滑性などが劣るようになるので、いずれの場合も好ましくない。

【0066】以上までに例示して来たような、種々の重合性単量体、就中、種々のビニル系単量体類から、当該ビニル系共重合体(A)を得るには、公知慣用の種々の方法などが利用し適用することが出来るが、なかでも、溶液ラジカル重合法によるのが簡便であるので、特に、推奨される。

【0067】次いで、本発明に係る粉体塗料用樹脂組成物の他の一必須構成成分たる、前記した脂肪族二塩基酸(B)とは、たとえば、前掲したような一般式【I I I】で以て示されるという化合物を指称するものである。

【0068】

【化11】

$\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ 【I I I】

【0069】〔ただし、式中のRは、炭素数が1～20なる、直鎖状ないしは分岐状（分枝状）のアルキレン基を表わすものとする。〕

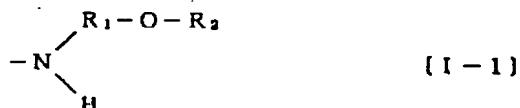
【0070】こうした化合物のうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、琥珀酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸またはブラシリン酸などである。

【0071】これらの諸々の化合物のうちでも、とりわけ、塗膜の外観などの上からは、上掲の一般式中の「R」としては、炭素数が8以上なる、直鎖状ないしは分岐状（分枝状）のアルキレン基が適切であり、したがって、こうした特定のものを使用することが望ましい。

【0072】本発明に係る粉体塗料用樹脂組成物の他の一必須構成成分たる、前記した、一分子中に少なくとも1個の、次の一般式〔I-1〕または〔I-2〕で示されるという特定の有機基を有する化合物(C)とは、たとえば、それぞれ、次の一般式〔I-1〕または〔I-2〕で示されるような、特定の有機基を有するという化合物を指称するものであって、当該化合物(C)としては、それぞれ、低分子化合物であってもよいし、あるいは高分子化合物であってもよいことは、勿論である。

【0073】

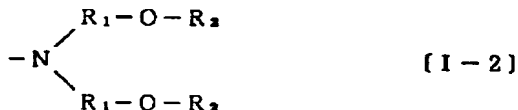
【化12】



【0074】(ただし、式中の R_1 は $-\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ なる基を表わすものとし、また、 R_2 は水素原子または炭素数が1~12なるアルキル基を表わすものとする。)

【0075】

【化13】



【0076】(ただし、式中の R_1 は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、 $-\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を表わすものとし、また、 R_2 は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、水素原子または炭素数が1~12なるアルキル基を表わすものとする。)

【0077】当該化合物(C)のうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめるということにすれば、メラミン、尿素、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、ステログアナミンまたはスピログアナミンの如き、各種のアミノ基含有化合物と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドまたはグリオキサールの如きアルデヒド系化合物成分とを、公知慣用の種々の方法などによって反応させて得られる縮合物；

【0078】あるいは此等の各縮合物を、アルコール類で以てエーテル化せしめて得られる、いわゆるアミノプラスト類などであるが、斯かるアミノプラスト類の具体例として、特に代表的なもののみを例示するにとどめるということにすれば、ヘキサメチルエーテル化メチロールメラミン、ヘキサブチルエーテル化メチロールメラミン、メチルブチル混合エーテル化メチロールメラミン、メチルエーテル化メチロールメラミン、ブチルエーテル化メチロールメラミンまたはイソブチルエーテル化メチロールメラミン、あるいは其れらの縮合物などである。

【0079】また、そのほかにも、ヘキサメトキシグリ

コウリルもしくはヘキサブトキシグリコウリルなどのような、いわゆる双環状化合物や、アジピン酸などで代表される、前述したような脂肪族二塩基酸と、ジエタノールアミンのようなアルカノールアミンとの縮合反応によって得られる、いわゆる酸アミド類などであるし、さらには、N-メチロールアクリルアミドのブチルエーテル化物などのような重合性単量体を、単独で以て、あるいは斯かる重合性単量体と、該単量体と共重合可能な其の他の重合性単量体類とを、常法により、共重合させて得られる、いわゆる高分子化合物なども例示される。

【0080】以上までに掲げ、そして、記述して来た、それぞれ、本発明に係る粉体塗料用樹脂組成物の必須皮膜形成成分たる(A)成分と(B)成分との使用比率としては、前者(A)成分たるビニル系共重合体のエポキシ当量数を「a」とし、後者(B)成分たる脂肪族二塩基酸の当量数を「b」とするとき、「a/b」なる当量比が約0.5~約2なる範囲内が適切である。

【0081】さらに、本発明に係る粉体塗料用樹脂組成物の、もう一つの必須皮膜形成成分たる(C)成分の使用量としては、(A)成分と(B)成分との合計量100重量部に対して、約0.1~約40重量部なる範囲内が適切である。当該(C)成分の使用量が約0.1重量部よりも少ないというような場合には、どうしても、本発明の効果が、とりわけ、塗料の耐ブロッキング性などをはじめ、さらには、塗膜の機械的諸物性、外観、硬化性ならびに耐候性などが発揮され難くなるし、一方、約40重量部を超えて余りにも多いというような場合には、どうしても、とりわけ、塗料の貯蔵安定性などが劣り易くなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0082】これらのそれぞれの必須構成成分から、本発明に係る粉体塗料用樹脂組成物たる粉体塗料を製造する方法としては、公知慣用の種々の方法が利用し適用することが出来る。

【0083】そうした粉体塗料の調製方法として特に代表的なもののみを例示するにとどめるということにすれば、まず、これらの各必須構成成分を混合せしめ、必要に応じて、さらには、顔料または流展剤などをも混合せしめてから、さらに、かくして得られる混合配合物を熔融混練せしめ、次いで、それぞれ、微粉碎化工程と分級化工程とを経て、目的とする粉体塗料と為すという、いわゆる機械的粉碎方式などである。

【0084】本発明に係る粉体塗料用樹脂組成物には、さらに、有機系ないしは無機系の顔料類をはじめ、流動調整剤、紫外線吸収剤または酸化防止剤などのような、公知慣用の各種の添加剤類；ニトロセルロースもしくはセルロースアセートブチレートの如き、各種の繊維素誘導体類；あるいは塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、石油樹脂、エポキシ樹脂または塩化ゴムの如き、各種の樹脂類を添加せしめることも出来る。

【0085】かくして得られる、本発明の粉体塗料用樹

脂組成物は、常法により、各種の基材類に塗布され、次いで、常法に従って、焼き付け乾燥せしめるということによって、とりわけ、塗膜の外観、硬化性、耐候性ならびに機械的諸物性に優れた塗膜を与えることが出来るという、極めて実用性の高いものである。

【0086】上記した基材類として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アルミニウム、ステンレス・スチール、クロム・メッキ、トタン板またはブリキ板の如き、各種の金属素材ないしは金属製品；あるいは瓦；ガラス；または各種の無機質建材などであり、さらに具体的には、自動車車体または自動車（用）部品、二輪車または二輪車（用）部品あるいは家電用品などをはじめ、門扉またはフェンスの如き、各種の建築内外装用諸資材；あるいはアルミホイルなどのような種々の非鉄金属の諸素材ないしは諸製品などである。

【0087】そして、かくして得られる、本発明に係る粉体塗料用樹脂組成物は、特に、自動車上塗り用、ソリッド・カラー用、メタリック・コートのクリアー用、水性メタリック・ベースと組み合わせた形のクリアー用などとして、自動車中塗り用、自動車部品用、建材用、各種金属製品用の塗料などとして、広範に、利用し適用することが出来るというものである。

【0088】

【実施例】次に、本発明を、参考例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明することにするが、本発明は、決して、これらの例示例のみに限定されるというものではない。以下において、部および％は、特に断りの無い限りは、すべて、重量基準であるものとする。

【0089】参考例 1〔ビニル系共重合体（A）の調製例〕

攪拌機、温度計、コンデンサーおよび窒素ガス導入口を備えた反応容器に、キシレンの 500 部を仕込んで、窒素雰囲気下に、130℃にまで昇温した。

【0090】ここへ、メチルメタクリレートの 150 部、n-ブチルメタクリレートの 100 部、グリシジルメタクリレートの 150 部および 2-ヒドロキシエチルメタクリレートの 100 部と、アゾビスイソブチロニトリルの 3 部および tert-ブチルパーオキシオクトエート（以下、TBPO と略記する。）の 30 部とからなる混合物を、4 時間に亘って滴下し、滴下終了後も、同温度に、10 時間のあいだ保持した。

【0091】重合反応終了後は、かくして得られた目的ビニル系共重合体の溶液を、約 30 Torr の減圧下に保持し、キシレンを留去させて、不揮発分が 99.6％で、環球法による軟化点が 110℃で、エポキシ当量が 495 で、かつ、数平均分子量が 3,100 なるビニル系共重合体（A）の固形物を得た。以下、これを重合体（A-1）と略記する。

【0092】参考例 2（同上）

使用すべき滴下用混合物として、メチルメタクリレート

の 150 部、n-ブチルメタクリレートの 100 部、β-メチルグリシジルメタクリレートの 50 部、グリシジルメタクリレートの 100 部および 2-ヒドロキシエチルメタクリレートの 100 部と、アゾビスイソブチロニトリルの 3 部および TBPO の 30 部とからなる混合物を用いるというように変更した以外は、参考例 1 と同様にして、不揮発分が 99.5％で、環球法による軟化点が 106℃で、エポキシ当量が 516 で、かつ、数平均分子量が 2,900 なるビニル系共重合体（A）の固形物が得られた。以下、これを重合体（A-2）と略記する。

【0093】参考例 3〔分子中に特定の有機基を有する化合物（C）の調製例〕

使用すべき重合性単量体類として、スチレンの 50 部、メチルメタクリレートの 250 部、n-ブチルアクリレートの 50 部および N-メチロールアクリルアミドブチルエーテルの 150 部からなる混合物を用いるように変更した以外は、参考例 1 と同様にして、不揮発分が 99.6％で、環球法による軟化点が 113℃で、かつ、数平均分子量が 4,700 なる、目的化合物（C）たる共重合体固形物が得られた。以下、これを化合物（C-1）と略記する。

【0094】本発明の実施例においては、上記化合物（C-1）以外にも、次のような種々の化合物を使用している。そうした化合物の内容と、その略記号とを示す。

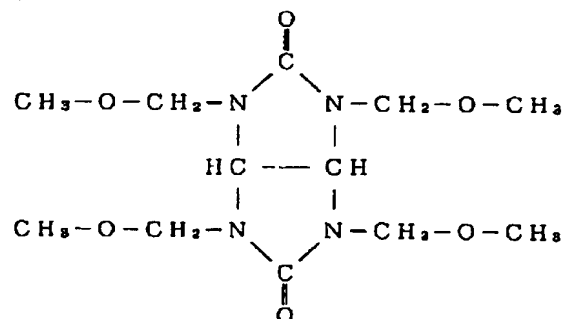
【0095】化合物（C-2）………「スーパーベッカミン L-164」〔大日本インキ化学工業（株）製の、高不揮発分タイプの n-ブチルエーテル化メラミン・ホルムアルデヒド樹脂の商品名〕

【0096】化合物（C-3）………「サイメル 300」〔三井サイアナミド（株）製の、ヘキサメトキシメチル化メラミン・ホルムアルデヒド樹脂の商品名〕

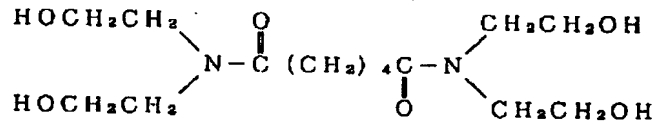
【0097】化合物（C-4）………「POWDER L INK 1174」〔アメリカ国アメリカン・サイアナミド社製の商品名であって、次のような構造式で以て示される形の、テトラメトキシメチルグリコールウリルを主成分とするアミノプラスト〕

【0098】

【化 14】



【0099】化合物 (C-5) ……「PRIMID XL-552」(アメリカ国ローム・アンド・ハース社製の商品名であって、次のような構造式で以て示される



【0101】参考例 4 [対照用ビニル系共重合体の調製例]

使用すべき滴下用混合物として、メチルメタクリレート 250部、n-ブチルメタクリレート 100部およびグリシジルメタクリレート 150部と、アゾビスイソプロピロニトリルの 3部およびTBPOの 30部とからなる混合物を用いるように変更した以外は、参考例 1と同様にして、不揮発分が 99.7%で、環球法による軟化点が 109℃で、エポキシ当量が 514で、かつ、数平均分子量が 2,800なる、対照用共重合体の固形物が得られた。以下、これを重合体 (A'-1) と略記する。

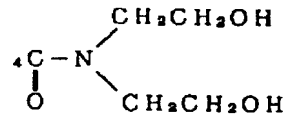
【0102】参考例 5 (同上)

参考例 1と同様の装置を用い、酢酸ブチルの 500部を仕込んで、窒素雰囲気下に 120℃にまで昇温した処へ、メチルメタクリレート 250部、n-ブチルメタクリレート 150部および 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 100部と、アゾビスイソプロピロニトリルの 3部およびTBPOの 30部とからなる混合物を、4時間に亘って滴下し、滴下終了後も、同温度に、10時間のあいだ保持した。

形の酸アミド系化合物)

【0100】

【化15】



【0103】重合反応終了後は、かくして得られた対照用ビニル系共重合体の溶液を、約 30 Torr の減圧下に保持し、酢酸ブチルを留去させることによって、不揮発分が 99.5%で、環球法による軟化点が 111℃で、水酸基価が 83で、かつ、数平均分子量が 2,700なる、対照用の共重合体の固形物が得られた。以下、これを重合体 (A'-2) と略記する。

【0104】参考例 6~15 (トップコート用の粉体塗料ならびに対照トップコート用の粉体塗料の調製例)

【0105】第 1 表および第 2 表に示す通りの配合割合で以て、各成分を混合せしめ、さらに、それぞれの混合物を、「コニーダー」(スイス国プス社製の、一軸混練機の商品名であって、そのうちの「PR-46型」のものを用いた。)によって加熱混練せしめた。

【0106】次いで、それぞれの混練物を粗粉碎化せしめたのち、さらに、微粉碎化せしめることによって、平均粒径が 30~40 ミクロン (μm) なる、各種の粉体塗料を調製した。

【0107】

【表 1】

第 1 表 (1)		参考例 6	参考例 7	参考例 8	参考例 9
重合体 (A)	A-1	80	80	80	80
硬化剤 (B)	DDA ¹⁾	20	20	20	20
化合物 (C)	C-1	5			
	C-2		0.5		
	C-3			5	
	C-4				5
酸化チタン ²⁾		26	25	26	26
「モダフロー」 ²⁾		1	1	1	1
トップコート用粉体塗料		T1	T2	T3	T4

【0108】《第1表の脚注》

1) デカンジカルボン酸の略記

【0109】2) 「タイペーク CR-93」 [石原産業 (株) 製の商品名] を用いている。

【0110】3) モンサント社製の、流展剤の商品名

【0111】

【表2】

第 1 表 (2)		参考例 10	参考例 11	参考例 12
重合体 (A)	A-1	80	84	
	A-2			82
硬化剤 (B)	DDA ¹⁾	20		18
	アゼライン酸		16	
化合物 (C)	C-3		5	5
	C-5	12		
酸 化 チ タ ン ²⁾		28	26	26
「モダフロー」 ³⁾		1	1	1
トップコート用粉体塗料		T5	T6	T7

【0112】

【表3】

第 1 表 (3)		参考例 13	参考例 14	参考例 15
重合体 (A)	A-1	80		
	A'-1		80	
重合体 (A')	A'-2			80
	A'-2			80
硬化剤 (B)	DDA ¹⁾	20	20	
	A'-2			80
化合物 (C)	C-3		5	20
	C-3		5	20
酸 化 チ タ ン ²⁾		25	26	25
「モダフロー」 ³⁾		1	1	1
トップコート用粉体塗料		T8	T9	T10

【0113】実施例1～7ならびに比較例1～3
参考例6～15で得られた、それぞれの粉体塗料を、

「ボンデライト #3030」【日本パーカライジング

(株) 製磷酸亜鉛系処理剤で以て処理された軟鋼板] 上に、各別に、静電粉体塗装により、乾燥膜厚が60μmとなるように塗布せしめ、150℃において、20分間

のあいだ焼き付けを行った。

【0114】しかるのち、かくして得られた、それぞれの硬化塗膜について、諸性能の評価判定を行った。それ

らの結果は、まとめて、第2表に示す。

【0115】

【表4】

第 2 表 (1)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
トップコート用粉体塗料	T 1	T 2	T 3	T 4
平 滑 性	良 好	良 好	良 好	良 好
光 沢	9 2	9 3	9 4	9 4
密 着 性 (X/100)	100	100	100	100
鉛 筆 硬 度	2 H	2 H	2 H	2 H
エリクセン値 (mm)	>7	>7	>7	>7
耐 衝 撃 性 (1/2インチ500g 荷重での試験; cm)	50	40	50	50
耐 候 性 (宮崎市における2年間 曝露後の光沢保持率)	87	85	86	84

【0116】《第2表の脚注》

平滑性……………塗膜の表面状態を、目視により評価判定する。

【0117】此の「平滑性」の評価判定基準：

【0118】優 秀…何らの異状も認められない。

良 好…少しく凹凸が認められる。

やや良好…相当に凹凸が認められる。

【0119】不 良…完全に平滑性を失っている。

【0120】光 沢……………入射角60度での鏡面反射率(%)で以て評価判定をしている。

【0121】密着性……………塗面上に、縦横1mmなるサイズのクロス・カットを、都合、100個入れて、そのクロス・カット部分を、セロファン・テープで以て剥離せしめ、剥離されずに残存している目数(X)を、「X/100」で以て評価判定をし、此の値を表示した。

【0122】鉛筆硬度……………「三菱ユニ」〔三菱鉛筆(株)製の、鉛筆の商品名〕で以て、塗面に傷が付か

ないような最大の鉛筆の硬さ表示を以て表示した。

【0123】エリクセン値……………エリクセン試験機による塗膜破壊試験により評価判定を行い、塗面に異状が現れる時点における進入距離(mm)で以て評価判定をし、此の値を表示した。

【0124】耐衝撃性……………デュボン式衝撃試験機を用い、1/2インチ・ノッチ付きで、かつ、500gの荷重の落下において、凸型試験を行い、塗面に異状が認められる時点での、此の落下高さ(cm)で以て評価判定をし、此の値を表示した。

【0125】耐候性……………宮崎市郊外における2年間の屋外自然曝露後の、上述した通りの光沢の保持率(%)で以て、つまり、入射角60度での鏡面反射率の保持率(%)で以て評価判定をして、此の値を表示した。

【0126】

【表5】

第 2 表 (2)	5	6	7
トップコート用粉体塗料	T 5	T 6	T 7
平 滑 性	良 好	良 好	良 好
光 沢	9 6	9 3	9 5
密 着 性 (X/100)	100	100	100
鉛 筆 硬 度	2H	2H	2H
エリクセン値 (mm)	>7	>7	>7
耐 衝 撃 性 (1/2インチ500g 荷重での試験; cm)	50	50	50
耐 候 性 (宮崎市における2年間 曝露後の光沢保持率)	85	82	84

【0127】

【表6】

第 2 表 (3)	比較例1	比較例2	比較例3
トップコート用粉体塗料	T 8	T 9	T 10
平 滑 性	良 好	良 好	良 好
光 沢	88	88	86
密 着 性 (X/100)	100	100	30
鉛 筆 硬 度	2H	H	H
エリクセン値 (mm)	2.9	2.8	1.8
耐 衝 撃 性 (1/2インチ500g 荷重での試験; cm)	10	15	<10
耐 候 性 (宮崎市における2年間 曝露後の光沢保持率)	77	80	47

【0128】

【発明の効果】以上に詳述して来た処からも明かなように、本発明に係る粉体塗料用樹脂組成物は、塗料それ自

体の、とりわけ、耐ブロッキング性などにも、とりわけ、塗膜の機械的諸物性などにも優れるということは、もとよりのこと、とりわけ、塗膜の外観、硬化性ならび

に耐候性などにも優れた硬化塗膜を与えるというもので ある。